

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-143578

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl.

C07F 7/08
C08G 77/14

(21)Application number : 06-285149

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1994

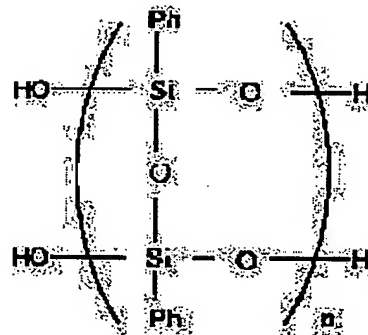
(72)Inventor : KIMURA YOSHIHARU

(54) PRODUCTION OF PHENYLPOLYSILSESQUIOXANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a phenylpolysilsesquioxane having excellent heat-resistance and combustion resistance and useful as a material for a heat-resistant coating, a semiconductor protecting film, a layer insulation film, etc., by condensing phenylsilanetriol in an organic solvent.

CONSTITUTION: The objective polymer having a recurring unit of formula (Ph is phenyl; (n) is a positive integer), a number-average molecular weight of 1,000-1,000,000 and a molecular weight distribution Mw/Mn of ≤ 2 is produced by condensing phenylsilanetriol of formula $\text{PhSi}(\text{OH})_3$ in an organic solvent (preferably toluene) optionally in the presence of a catalyst preferably at 70-150° C. The phenylsilanetriol is produced preferably by dropping an organic solvent solution of phenyltrichlorosilane into ≥ 5 times volume (based on the solution) of water or ice at 0-50° C, separating the obtained water layer from the organic layer, neutralizing to pH3-5 and cooling the obtained aqueous solution to precipitate the reaction product.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143578

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07F 7/08		Y		
C08G 77/14	NUG			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平6-285149

(22) 出願日 平成6年(1994)11月18日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 木村 良晴

滋賀県近江八幡市鷹飼町1126-1番地

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 フェニルポリシルセスキオキサンの製造方法

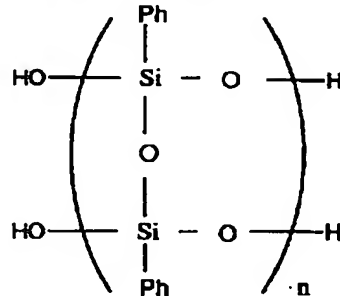
(57) 【要約】

【構成】 フェニルシラントリオールを有機溶媒中で無触媒あるいは触媒の存在下に縮合するか、または縮合することによりプレポリマーを得、該プレポリマーを熱処理することからなる、数平均分子量1,000~1,000,000、分子量分布2以下のフェニルポリシルセスキオキサンの製造方法。

【効果】 本発明で得られたフェニルポリシルセスキオキサンは耐熱性材料として有用であり、耐熱塗料、半導体の保護膜、層間絶縁膜、レジスト材料として使用することができる。

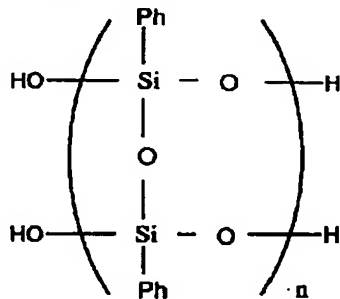
【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェニルシラントリオール（ $\text{PhSi}(\text{OH})_3$ ）を有機溶媒中で無触媒あるいは触媒の存在下に縮合することを特徴とする下記構造式〔I〕で表さ



式中、Phはフェニル基を表し、nは正の整数である。

【請求項2】 フェニルシラントリオール（ $\text{PhSi}(\text{OH})_3$ ）を有機溶媒中で無触媒あるいは触媒の存在下に縮合することによりプレポリマーを得、該プレポリマーを熱処理することを特徴とする下記構造式〔I〕で



式中、Phはフェニル基を表し、nは正の整数である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、耐燃焼性に優れたフェニルポリシルセスキオキサンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、フェニルポリシルセスキオキサンはフェニルトリクロロシラン（ PhSiCl_3 ）を加水分解して得られるプレポリマーを、縮合触媒の存在下、高沸点溶剤中で加熱縮合させることにより得られていた。しかしながら、このようにして製造されたポリマーは一般に分子量分布が大きいものであり、残留する低分子量成分の存在により、耐熱性や機械特性が損なわれるという問題があった。

【0003】また、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン類を原料として使用した場合には、取扱いは容易となるが、高分子量化が達成されにくいという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような事情に鑑

れる繰り返し単位を有し、数平均分子量が1,000～1,000,000で分子量分布 M_w/M_n が2以下であるフェニルポリシルセスキオキサンの製造方法。

【化1】

表される繰り返し単位を有し、数平均分子量が1,000～1,000,000で分子量分布 M_w/M_n が2以下であるフェニルポリシルセスキオキサンの製造方法。

【化2】

み、本発明者は、フェニルシラントリオールを出発原料として使用し、触媒の存在下あるいは不存在下、これを縮合させることにより、まずプレポリマーを得、さらに該プレポリマーを熱処理することにより、分子量分布の狭いフェニルポリシルセスキオキサンが得られることを見だし、本発明に到達した。

【0005】本発明の目的は、フェニルシラントリオールを出発原料として、耐熱性、耐燃焼性に優れたフェニルポリシルセスキオキサンを得る製造方法を提供することにある。

【0006】

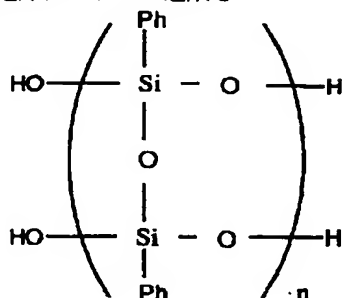
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記的手段によって達成された。すなわち、(1)フェニルシラントリオール（ $\text{PhSi}(\text{OH})_3$ ）を有機溶媒中で無触媒あるいは触媒の存在下に縮合する下記構造式〔I〕で表される繰り返し単位を有し、数平均分子量が1,000～1,000,000で分子量分布 M_w/M_n が2以下であるフェニルポリシルセスキオキサンの製造方法、および(2)フェニルシラントリオール（ $\text{PhSi}(\text{OH})_3$ ）を有機溶媒中で無触媒あるいは触媒の存在下に縮合することによりプレポリマーを得、該プレ

ポリマーを熱処理する下記構造式〔I〕で表される繰り返し単位を有し、数平均分子量が1,000~1,000,000で分子量分布 M_w/M_n が2以下であるフェニルポリシルセスキオキサンの製造方法によって達成さ

れた。

【0007】

【化3】



〔 I 〕

式中、Phはフェニル基を表し、nは正の整数である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるフェニルシラントリオールは、公知の方法

(L. J. Tyler, J. Am. Chem. Soc., 77, 770, 1955 . T. Takiguchi, J. Am. Chem. Soc., 81, 2359, 1959) によって得ることができるが、次の方法で合成することが好ましい。すなわち、フェニルトリクロロシラン (PhSiCl₃) をトルエンなどの有機溶剤に溶解した溶液を低温好ましくは0~10℃で該溶液の5倍体積以上の水または氷に滴下する。得られた水槽を有機層と分離し、発生したHClをpH3~5程度に中和した後、該水溶液を冷却させることにより生成物を析出させ、単離する方法である。

【0009】いずれの方法で合成を行っても、フェニルシラントリオールを純品で得るのは一般的に困難なことであるが、上述の好ましい方法でフェニルシラントリオールを合成した場合には、共存する不純物はそのオリゴマーだけであるため、50%以上の純度のサンプルであれば十分に使用に耐える。

【0010】本発明においてフェニルシラントリオールを溶解するのに使用される溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒が例示される。これら溶媒は単独でまたは二種類以上混合して使用することができる。これら溶媒の中で、生成するフェニルシラントリオールの溶解性、触媒添加前の溶液の安定性、触媒添加後の反応性、毒性が低く安価である点などから、トルエンを使用することが好ましい。

【0011】本発明に用いられるフェニルシラントリオール溶液の濃度は、5~50wt%の範囲で用いるのが好ましい。該濃度が5wt%未満である場合には、縮合反応が遅かったり、十分に進行しなかったりして好ましくなく、また、該濃度が50wt%を越える場合には、反応中にゲルが生じることがあり好ましくない。

【0012】本発明においてフェニルシラントリオール溶液に添加して縮合反応を促進させるための触媒は、使用しても使用しなくてもよいが、触媒を使用する場合には、該触媒として例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、ジエチルアミン、n-ブチルアミン、p-ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミンなどのアミン類あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムハイドロксиド、テトラメチルアンモニウムフルオリド、テトラn-ブチルアンモニウムフルオリド、ベンジルトリメチルアンモニウムフルオリドなどの4級アンモニウム塩類、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化カルシウムなどのフッ化物を挙げることができる。これらの中で、反応性、経済性の点から水酸化カリウムを用いるのが好ましい。

【0013】該縮合触媒の使用量は、フェニルシラントリオール溶液中、0.01~20wt%の範囲とすることができる。本発明ではフェニルシラントリオール溶液を加熱することによって、縮合反応を進める。そのための反応温度は、50~200℃の範囲で行うのが好ましく、70~150℃の範囲で行うのがさらに好ましい。反応時間については、触媒を使用する場合には、1~50時間の範囲で調整すればよく、触媒を使用しない場合には、さらに反応を長時間行っても差支えない。

【0014】また、反応中に生成する縮合水をデーンシュターク型還流冷却管などを使用して反応系外へ除去することが反応を促進させる上で重要である。フェニルシラントリオールの純度が高い場合、例えば、好ましくは70%以上の純度を有する場合にはそのオリゴマーを3

0%程度含んだとしても、上記反応操作により十分な高分子量化を達成することが可能であるが、純度があまり高くない場合には、上記方法によって、まずプレポリマーを単離精製し、該プレポリマーを熟処理することにより高分子量化する必要がある。

【0015】反応混合物からプレポリマーを単離する方法については、特に制限はないが、再沈殿によって精製するのが好ましい。すなわち、反応終了後の溶液を過剰の、好ましくは該溶液の等体積量、さらに好ましくは3倍体積量以上の貧溶媒に滴下し、プレポリマーを析出させる。該析出に使用される貧溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒を使用することができる。

【0016】上記再沈殿などの精製操作により、析出したプレポリマーは濾過、貧溶媒による洗浄、乾燥によって単離することができる。しかも分子量分布を2以下に保持したままで高分子量化することができるのである。

【0017】該加熱処理温度は、100~400℃の範囲が好ましく、150~350℃の範囲がさらに好ましい。以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

【実施例】

合成例1

500mlの3口ナスフラスコに、テフロン製スターラーチップと100ml均圧管付き滴下ロートを備えた実験装置を用意した。このフラスコの中へ細かく砕いた氷200gを入れ系内を窒素置換した。減圧蒸留により精製したPhSiCl₃を減圧蒸留により精製したトルエンに溶解し、2.5wt%トルエン溶液40gを調製した。該トルエン溶液を滴下ロートに入れ、滴下ロートの外側を氷で十分に冷却しながら、フラスコ内へ一滴10秒の割合で滴下添加を行った。この間、アイスバスを用いて内温が0℃に保たれるようにし、フラスコ内の氷が、少なくなると適宜追加し、氷が水層の全量の10wt%以上になるように保持した。滴下終了後、0℃で、さらに2~3時間攪拌を続けた。得られた混合溶液を手早く分液ロートに移し、水層だけを分離した。該水層を0℃に保持しながら、これに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をpHが3~4になるまで添加した。これを0℃で

2日間保存すると、白色の沈殿物が得られた。該沈殿物を濾別し、氷水で濾液が中性になるまでよく洗浄した。これを室温で減圧乾燥することにより、加水分解生成物0.64g(収率82%)が白色固体として得られた。

¹H-NMR(δ, CDCl₃) 2.1-2.9(br s, Si(OH)), 6.7-7.7(m, C₆H₅Si). GPC(屈折率検出計によるポリスチレンスタンダードに対する相対分子量, CHCl₃, 溶液)における数平均分子量(M_n)は290、分子量分布(M_w(重量平均分子量)/M_n)は1.05であった。¹H-NMRのSiOH/C₆H₅の積分強度の比較により、得られた加水分解物中のPhSi(OH)₃の純度は83%であった。共存する不純物はその脱水オリゴマーのみであった。

合成例2

500mlの3口ナスフラスコに、テフロン製スターラーチップと100ml均圧管付き滴下ロートを備えた実験装置を用意した。このフラスコの中へ細かく砕いた氷200gを入れ系内を窒素置換した。滴下ロートにPhSiCl₃、トルエン2.5wt%溶液(PhSiCl₃およびトルエンは減圧蒸留により精製したもの)40gを入れ、フラスコ内へ一滴10秒の割合で滴下添加を行った。この間、アイスバスを用いて内温が0℃に保たれるようにした。滴下終了後、0℃で、さらに2~3時間攪拌を続けた。得られた混合溶液を手早く分液ロートに移し、水層だけを分離した。該水層を0℃に保持しながら、これに冷却した飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をpHが3~4になるまで添加した。これを0℃で2日間保存すると、白色の沈殿物が得られた。該沈殿物を濾別し、氷水で濾液が中性になるまでよく洗浄した。これを室温(15~30℃)で減圧乾燥することにより、加水分解生成物0.61g(収率78%)が白色固体として得られた。DSC測定における融点は122.2℃であった。¹H-NMR(δ, CDCl₃) 1.5-3.2(br s, Si(OH)), 6.7-7.7(m, C₆H₅Si). GPCにおける数平均分子量(M_n)は540、分子量分布(M_w/M_n)は1.05であった。¹H-NMRのSiOH/C₆H₅の積分強度の比較により、得られた加水分解物中のPhSi(OH)₃の純度は60%であった。共存する不純物はその脱水オリゴマーのみであった。

実施例1

合成例1で製造した加水分解物の7.5wt%トルエン溶液を調製し、KOHを0.1wt%になるよう添加した。この溶液を還流冷却管を取り付けた3口フラスコに入れ、共沸し生成する縮合水を系外に除去しながら、約16時間還流した。得られた反応混合物を濾過し、濾液を3倍体積量のMeOHに注ぎ、白色の沈殿生成物を得た。これを吸引濾過した後、50℃で10時間真空乾燥した。得られたポリマーの数平均分子量(M_n)は11

7

8300、分子量分布 (M_w/M_n) は1.51であり、分子量分布 (M_w/M_n) を2以下に保持したまま高分子量化が達成された。

実施例2

約12時間還流した以外は実施例1と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの数平均分子量 (M_n) は21700、分子量分布 (M_w/M_n) は1.32であり、分子量分布 (M_w/M_n) を2以下に保持したまま高分子量化が達成された。

実施例3

合成例2で製造した加水分解物の35wt%トルエン溶液を調製し、KOHを0.1wt%になるよう添加した。この溶液を還流冷却管を取り付けた3ロフラスコに入れ、共沸し生成する縮合水を系外に除去しながら、約16時間還流した。得られた反応混合物を濾過し、濾液

8

を3倍体積量のMeOHに注ぎ、白色の沈殿生成物を得た。これを吸引濾過した後、50℃で10時間真空乾燥した。得られたポリマーの数平均分子量 (M_n) は7800、分子量分布 (M_w/M_n) は1.2であった。得られたポリマーを150℃/6h、250℃/6h、350℃/6hでそれぞれ熱処理したところ、それぞれ、 $M_n=8700$ 、 $M_w/M_n=1.21$ 、 $M_n=12400$ 、 $M_w/M_n=1.27$ 、 $M_n=540000$ 、 $M_w/M_n=1.32$ となり、分子量分布 (M_w/M_n) を2以下に保持したまま高分子量化が達成された。

【0019】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られたフェニルポリシルセスキオキサンは耐熱性材料として有用であり、耐熱塗料、半導体の保護膜、層間絶縁膜、レジスト材料として使用することができる。

10